

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. August 2001 (09.08.2001)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/57142 A2**

- | | | |
|---|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁷: | C09D 5/00 | (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW. |
| (21) Internationales Aktenzeichen: | PCT/EP01/00973 | (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: | 30. Januar 2001 (30.01.2001) | |
| (25) Einreichungssprache: | Deutsch | Veröffentlicht: |
| (26) Veröffentlichungssprache: | Deutsch | - ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts |
| (30) Angaben zur Priorität: | 100 04 494.8 2. Februar 2000 (02.02.2000) DE | Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): | BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE). | |
| (72) Erfinder; und | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): | WEGNER, Egon [DE/DE]; Martinstr. 8, 97209 Veitshöchheim (DE). SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, 48282 Emsdetten (DE). JANSING, Frank [DE/DE]; Riedernstr. 1, 97941 Tauberbischofsheim (DE). | |
| (74) Anwalt: | FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE). | |

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL THAT CAN BE HARDENED PHYSICALLY, THERMALLY OR THERMALLY AND WITH ACTINIC RADIATION AND THE UTILIZATION THEREOF

(54) Bezeichnung: PHYSIKALISCH, THERMISCH ODER THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARER WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSMATERIAL UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous coating material that can be hardened physically, thermally and with actinic radiation, containing: A) at least one ionically and/or non-ionically stabilized polyurethane that is saturated, unsaturated and/or grafted with olefinically unsaturated compounds as binding agent; B) at least one coloring and/or effect-giving pigment and C) at least one colorless powder that is substantially inert, transparent or opaque in relation to the other components of the coating material and that has a mean particle size ranging from 1.0 to 10.0 µm, whose particles have a density ranging from 0.8 to 3.6 g/cm³. The invention also relates to the utilization of the aqueous coating material for the production of monolayer and multilayer coloring and/or effect-giving enamels for primed and unprimed substrates.

(57) Zusammenfassung: Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer wässriger Beschichtungsmaterial, enthaltend: A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel, B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsmaterials im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0 µm, dessen Partikel eine Dichte von 0,8 bis 3,6 g/cm³ aufweisen; sowie die Verwendung des wässrigen Beschichtungsmaterials für die Herstellung ein- und mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten.

WO 01/57142 A2

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer wäßriger Beschichtungsstoff und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen wäßrigen Beschichtungsstoff auf

5 Polyurethanbasis und seine Verwendung zur Herstellung von ein- und mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen in der Automobilherst- und -reparaturlackierung, der industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung.

10

Thermisch härtbare wäßrige Beschichtungsstoffe, welche ein Vernetzungsmittel, ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, 15 aliphatisch-cycloaliphatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer und/oder cycloaliphatisch-aromatischer Polyisocanate enthalten, sowie die entsprechenden Lackierungen sind beispielsweise aus der Patentschrift EP-A-0 089 497, DE-A-44 37 535, DE-C-197 22 862 oder DE-A-196 45 761 bekannt. Diese bekannten wäßrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, und die 20 hiermit hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen weisen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Enthalten die aus den bekannten Wasserbasislacken hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und effektgebende Lackierungen Effektpigmente,

25 insbesondere Metallic-Pigmente, kann es zur Bildung von sogenannten Wolken, d. h. von Hell-Dunkel-Schattierungen, kommen. Diese sind ein Hinweis auf Mängel der Dispergierung und/oder Orientierung der farb- und/oder effektgebenden Pigmente, insbesondere der Effektpigmente, in der Lackierung. Wolkige Lackierungen werden aber gerade bei besonders hochwertigen 30 Produkten, die großflächige Lackierungen aufweisen, wie beispielsweise

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

2

Automobile, grundsätzlich nicht akzeptiert, weil solche Lackstörungen den Eindruck minderer Qualität des Gesamtprodukts (z. B. Automobil) erwecken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen thermisch härtbaren oder
5 thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Beschichtungsstoff bereitzustellen, der sehr gut als Wasserbasislack oder als Unidecklack zur Herstellung ein- und mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen, die eine deutlich verringerte Neigung zur Bildung von Wolken zeigen, geeignet ist. Darüber hinaus sollen die ansonsten vorzüglichen
10 anwendungstechnischen Eigenschaften der bisher bekannten Wasserbasislacke und Unidecklacke nicht in Mitleidenschaft gezogen werden, sondern im vollen Umfang erhalten bleiben. Nicht zuletzt soll die Verringerung der Bildung von Wolken auch bei der Überlackierung der neuen Wasserbasislackschichten mit den unterschiedlichsten Klarlackierungen eintreten.

15

Demgemäß wurde der neue physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare wäßrige Beschichtungsstoff gefunden, der

- 20 A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,
- B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- 25 C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0 μm , dessen Partikel eine Dichte von 0,8 bis 3,6 gcm^{-3} aufweisen;
- 30 enthält und der im folgenden als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet wird.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

3

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

5 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des speziell ausgewählten erfindungsgemäß zu verwendenden Pulvers (C) gelöst werden konnte. Denn eher stand es zu erwarten, daß die Verwendung von Pulvern (C), deren mittleren Teilchengröße in
10 der Größenordnung der Trockenschichtdicke der aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten Basislacke oder Unidecklacke liegt, schwerwiegende Nachteile, insbesondere hinsichtlich der Qualität des optischen Gesamteindrucks sowie der Stärke der Zwischenschichthaftung, mit sich bringen würde.

15

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist physikalisch härtend.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung“ die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch
20 Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über
25 die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

4

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch härtbar. Hierbei kann er selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend“ 5 die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine 10 Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

15 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“ und „Dual-Cure-Beschichtungsstoff“.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

25 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Einkomponenten(1K)-System.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-System ein thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

5

Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

5 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel 10 getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der 15 Autoreparaturlackierung, angewandt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist wäßrig. Dies bedeutet, daß seine Bestandteile in Wasser oder in einer Mischung, die aus Wasser und untergeordneten Mengen mindestens eines wassermischbaren organischen 20 Lösemittels besteht, gelöst und/oder dispergiert vorliegen. Hierbei sind unter „untergeordneten Mengen“ solche Mengen zu verstehen, die die wäßrige Natur der Mischung nicht zerstören.

Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen 25 Beschichtungsstoffs ist das Pulver (C). Hierbei handelt es sich um ein einheitlich zusammengesetztes Pulver (C), d. h., daß seine Partikel stofflich dieselbe Zusammensetzung haben. Oder aber es handelt sich um ein Gemisch aus mindestens zwei Pulvern (C). Welcher Variante der Vorzug geben wird, richtet sich nach den Erfordernissen, die im Einzelfall an den erfindungsgemäßen 30 Beschichtungsstoff gestellt werden. In den allermeisten Fällen reicht die

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

6

Anwendung eines Pulvers (C) aus, um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Pulver (C) ist farblos. Dies bedeutet, daß 5 es keinen Bunton und keine Buntheit, sondern nur Helligkeit aufweist. Somit ist es weiß oder weist einen Grauton auf. Vorzugsweise ist es aber weiß. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998 »Unbuntpunkt«, Seite 590, verwiesen.

10 Das Pulver (C) ist transparent im Sinne von lasierend oder opak im Sinne von deckend. Vorzugsweise werden transparente Pulver (C) angewandt.

Das Pulver (C) ist im wesentlichen inert. D. h., daß es innerhalb des für die Herstellung, die Lagerung und die Verarbeitung des erfindungsgemäßen 15 Beschichtungsstoffs üblicherweise vorgesehenen Zeitraums in Wasser und in den in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff gegebenenfalls noch vorliegenden organischen Lösemitteln nur schwer löslich oder unlöslich ist, keine wesentlichen Bestandteile des Beschichtungsstoffs absorbiert oder ausflockt, keine chemischen Reaktionen oder nur sehr langsam ablaufende chemische Reaktionen mit 20 wesentlichen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs eingeht, keine chemischen Reaktionen zwischen den wesentlichen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs katalysiert und durch Hitze und/oder aktinisches Licht in seinen Eigenschaften nicht oder nur sehr langsam verändert wird.

25 Das Pulver (C) weist eine mittlere Teilchengröße von 1,0 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,5 und insbesondere 4,0 bis 7,0 μm auf.

Vorteilhafte Pulver (C) haben eine vergleichsweise enge Korngrößenverteilung. D. h., daß sowohl der Anteil an Feinstkorn als auch an Grobkorn vergleichsweise 30 gering ist. Besonders vorteilhafte Pulver (C) haben hierbei eine maximale

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

7

Teilchengröße unterhalb 12, vorzugsweise unterhalb 11 und insbesondere unterhalb 10 μm .

Die Partikel des erfundungsgemäß zu verwendenden Pulvers (C) haben eine
5 Dichte von 0,8 bis 3,6, vorzugsweise 0,9 bis 3,4, bevorzugt 1,0 bis 3,2 und
insbesondere 1,1 bis 3,0 g cm^{-3} .

Zwar könnten in Einzelfällen auch Partikel mit einer niedrigeren Dichte verwendet werden, indes besteht dann die Gefahr, daß diese Partikel in den
10 Beschichtungsstoffen bei längerer Lagerung aufschwimmen. Andererseits könnten in Einzelfällen auch Partikel mit einer höheren Dichte verwendet werden, indes besteht dann die Gefahr, daß sich die Partikel bei länger Lagerung vergleichsweise schnell absetzen.

15 Die Partikel der erfundungsgemäß zu verwendenden Pulver (C) können von beliebiger Form sein. Erfundungsgemäß ist es von Vorteil, wenn sie sphärische Form haben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter sphärischer Form eine im wesentlichen kugelige Form zu verstehen. Beispiele kugeliger Formen sind Kugeln, eiförmige Partikel, Dodekaeder oder Ikosaeder, die auch gewisse
20 Unregelmäßigkeiten aufweisen können.

Beispiele geeigneter Stoffe, aus denen die Partikel bzw. die Pulver (C) bestehen können, sind vernetzte oder unvernetzte, organische oder metallorganische Polymere, anorganische Mineralien, Salze oder Keramikmaterialien oder
25 organisch modifizierte Keramikmaterialien oder Gemische dieser Stoffe. Von diesen sind die anorganischen Mineralien von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet. Hierbei kann es sich um natürliche und synthetische Mineralien handeln.

30 Beispiele für die gut geeigneten Mineralien sind Siliziumdioxid, Aluminiumsilikate, Calciumsilikate, Magnesiumsilikate,

Calciumaluminumsilikate,
Calciummagnesiumsilikate,
Berylliumaluminumsilikate, Aluminiumphosphat oder Calciumphosphat oder
Gemische hiervon. Von diesen ist Siliziumdioxid besonders vorteilhaft und wird
5 deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulver (C) weist keine
methodischen Besonderheiten auf sondern erfolgt mit Hilfe von Methoden, wie sie
auf dem Gebiet der organischen, metallorganischen oder anorganischen Chemie
10 üblich und bekannt sind. So können organische Polymere beispielsweise durch
Emulsions-, Dispersions- oder Fällungspolymerisation oder durch Zerkleinern,
beispielsweise durch Vermahlen oder Versprühen von Schmelzen oder Lösungen
bereits hergestellter Polymere hergestellt werden. Die anorganischen Partikel
können beispielsweise durch Fällungsprozesse und/oder Zerkleinern erzeugt
15 werden. Bei keramischen Materialien wird üblicherweise zunächst ein Grünling,
der bereits die gewünschte Pulverform haben kann, hergestellt und anschließend
gebrannt.

Gegebenenfalls werden die Oberflächen der Partikel einer Nachbehandlung,
20 beispielsweise einer Hydrophilierung oder einer Hydrophobierung, unterzogen.
Die Nachbehandlung darf aber nicht die Inertheit der Partikel aufheben.

Die Pulver (C) können als solche in die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe
eingearbeitet werden, sofern sie sich hierbei leicht verteilen und nicht
25 agglomerieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Pulver (C) als
Pulverpasten eingearbeitet werden. Weitere Vorteile resultieren, wenn als
Pastenharze oder Reibharze Bindemittel verwendet werden, die im
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthalten sind.

30 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Pulvern (C) kann
sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Intensität der Hell-Dunkel-

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

9

Schattierungen, die es zu vermeiden gilt, und nach dem vorgegebenen Farbton der farb- und effektgebenden Beschichtung, die aus dem betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff hergestellt wird. Vorzugsweise werden 0,09 bis 5,0, bevorzugt 0,12 bis 3,5 und insbesondere 0,3 bis 2,5 Gew.-%, jeweils 5 bezogen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, angewandt.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Bindemittel (A).

10 Erfindungsgemäß handelt es sich hierbei um mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan (A).

15 Vorteilhafterweise weist das erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethan (A) je nach Art der Stabilisierung eine Säurezahl oder Aminzahl von 10 bis 250 mg KOH/g (ionische Stabilisierung oder nichtionische plus ionische Stabilisierung) oder von 0 bis 10 mg KOH/g (nichtionische Stabilisierung), eine OH-Zahl von 30 bis 350 mg KOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 20 100.000 Dalton auf.

Das Polyurethan (A) kann in beliebiger Weise hergestellt werden. Vorzugsweise ist es erhältlich, indem man in einem ersten Verfahrensschritt ein Polyurethanpräpolymer, das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, 25 herstellt.

Das Polyurethanpräpolymer ist linear, verzweigt oder kammartig, insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare Polyurethanpräpolymer vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie 30 Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

10

mehr als zwei, freie Isocyanatgruppen, wobei endständige freie Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden
5 Polyurethanpräpolymere keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, DE-A-44 37 535, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben, durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats, insbesondere eines Diisocyanats, mit mindestens einem Polyol, insbesondere einem Diol, wobei die Isocyanatkomponente im molaren
10 Überschuß angewandt wird, so daß endständige freie Isocyanatgruppen resultieren.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen Polyisocyanate
15 zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfahrung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethanpräpolymere bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

20 Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentame-

11

thylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und 5 WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird; Tetramethylxylylidendiisocyanat (TMXDI® der Firma CYTEC), Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, 10 Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an mindestens einem der vorstehend 20 beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate. Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel 2,5 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. 25 Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten 30 auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate, wie sie durch katalytische

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

12

Oligomerisierung von Diisocyanaten unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat
5 oder Stearylisocyanat oder Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC),

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte
10 Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierte gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- 15 - gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

20 Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

25 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

30

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder 5 Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte 10 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclo[4.2.1]octane-2,7-dicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer 15 trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertigen Ester mit aliphatischen 20 Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch 25 Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

14

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

- 5 Geeignete Diole sind Ethylen glykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die 10 stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclo-15 hexyl-2-methylpropandiol-1,3 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexan-diol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol.
- 20 Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- 25 Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

- 30 Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, 5 Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und 10 (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die 15 Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR})_m-\text{CH}_2-\text{O})-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 20 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte # #-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. 25 Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, 30 die durch Reaktion von beispielsweise # #-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

16

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen
5 Formel H-(O-(CHR¹)_o-)_pOH, wobei der Substituent R¹ = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole
10 wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfundungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen
15 verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane (A) gewährleistet. Sie dienen dann als die nachstehend beschriebenen funktionellen nichtionischen Gruppen (a3).

- Das erfundungsgemäß zu verwendende Polyurethan (A) enthält entweder
20
- (a1) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen,
- 25 oder
- (a2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen,
- 30 und/oder

(a3) nichtionische hydrophile Gruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen

(a1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen

- 5 überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen

- 10 (a1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen, quaternäre Phosphoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

- 15 Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

- 20 Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

- 25 Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für die in Kationen umwandelbaren funktionellen Gruppen (a1) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

- 30 Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für die in Anionen umwandelbaren funktionellen Gruppen (a2) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B.

18

Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel 5 Dimethylethanolamin eingesetzt.

Die insgesamt in dem erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a1) oder (a2) des erfundungsgemäß 10 zu verwendenden Polyurethans (A) neutralisiert werden.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) kationischen Gruppen (a1) in die Polyurethanpräpolymere erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und 15 mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen 20 die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen sind 2,2-Dimethyloethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (a1) wieder hydrolysiert wird, oder N,N- 25 Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethyloethyl- oder - propylamin.

Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen (a2) in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens 30 eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

19

Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber 5 Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind die vorstehend beschriebenen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren 10 haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoësäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^2-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe 15 mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethyolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige 20 Verbindungen sind beispielsweise α,α -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

Nichtionische stabilisierende Poly(oxyalkylen)gruppen (a3) können als laterale 25 oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können beispielsweise Alkoxy poly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R^3O(-CH_2-CHR^4-O)_rH$ in der R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht,

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

20

eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

Von diesen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (a1) und (a2) und
5 funktionellen nichtionischen Gruppen (a3) sind die (potentiell) anionischen
Gruppen (a2) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der Einsatz von Polyolen, Polyaminen und Aminoalkoholen führt zur
Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanpräpolymere (A).

10

Geeignete Polyole für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu
36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol,
Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-
Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes
15 Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-
Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol,
Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder
hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder deren Mischungen
(vgl. Patentschriften EP-A-0 339 433, EP-A-0 436 941, EP-A-0 517 707).

20

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder se-
kundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine
mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen.
Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige
25 Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter
aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei
primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethyldiamin, Propyldiamin, 1,4-
30 Butyldiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-
1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

21

Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

- 5 Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein
10 Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin oder Diethanolamin.

- 15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können endständige und/oder laterale olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten. Gruppen dieser Art können beispielsweise mit Hilfe von Verbindungen eingeführt werden, welche mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe, insbesondere Hydroxylgruppe, und mindestens eine Vinylgruppe aufweisen. Beispiele geeigneter Verbindungen
20 dieser Art sind Trimethylolpropanmonoallylether oder Trimethylolpropanmono(meth)acrylat.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen gepropft werden. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Polyurethane (A), welche als Ppropfniischpolymerisate vorliegen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 bekannt.

- 30 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) weist methodisch keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

22

bekannten Methoden, wie sie im eingangs zitierten Stand der Technik beschrieben sind.

- Der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) an den 5 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann ebenfalls außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der Beschichtungsstoffe. Sofern die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind, richtet sich der Gehalt insbesondere nach der Funktionalität der Polyurethane (A) bezüglich 10 der Vernetzungsreaktion mit dem Vernetzungsmittel (D). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Mengen, wie sie im eingangs zitierten Stand der Technik beschrieben sind, zu verwenden. Bevorzugt werden 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 70 und insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, verwendet.
- 15 Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes, insbesondere ein effektgebendes Pigment (B).
- 20 Die Pigmente (B) können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack und Unidecklack, spez. der erfindungsgemäße Wasserbasislack, gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente (B) eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer 25 Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.
- Als Effektpigmente (B) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum 30 Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

23

176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (B) sind Titandioxid, 5 Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis 10 »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Die Pigmente (B) können als solche in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff eingearbeitet werden, sofern sie sich hierbei leicht verteilen und nicht 15 agglomerieren und/oder ihre für die optischen Effekte verantwortliche Form nicht geschädigt oder zerstört wird. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Pigmente (B) als Pigmentpasten eingearbeitet werden. Weitere Vorteile resultieren, wenn als Pastenharze oder Reibharze Bindemittel verwendet werden, die im erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthalten sind.

20 Der Anteil der Pigmente (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente, dem gewünschten Farnton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente (B) in dem erfindungsgemäßen 25 Beschichtungsstoff in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

30 Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (A), (B) und (C) kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens einen festen, flüssigen oder

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

24

gasförmigen organischen und/oder anorganischen, niedermolekularen Zusatzstoff (D) enthalten.

- Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) für thermisch und thermisch und mit
5 aktinischer Strahlung härtbarer erfundungsgemäßer Beschichtungsstoffe sind
Vernetzungsmittel (D) wie unblockierte Polyisocyanate, insbesonders die
vorstehend beschriebenen, partiell oder vollständig blockierte Polyisocyanate,
insbesondere diejenigen, die sich von den vorstehend beschriebenen ableiten,
Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze,
10 Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze,
Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen
oder Harze, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel
mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise
Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von
15 Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit
Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460
beschrieben werden. Derartige Vernetzungsmittel sind dem Fachmann gut
bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.
20 Je nach Reaktivität des Vernetzungsmittels (D) kann es den erfundungsgemäßen
Beschichtungsstoffen direkt zugesetzt werden, wodurch ein sogenanntes
Einkomponentensystem resultiert. Handelt es sich indes um ein besonders
reaktives Vernetzungsmittel (D), wie ein Polyisocyanat oder ein Epoxid, wird
dieses im allgemeinen erst kurz vor der Verwendung den erfundungsgemäßen
25 Beschichtungsstoffen zugesetzt. Hierbei resultiert ein sogenanntes Zwei- oder
Mehrkomponentensystem.

Sollen die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe nicht nur thermisch sondern
auch mit aktinischer Strahlung härtbar (Dual Cure) sein, enthalten sie auch noch
30 übliche und bekannte Zusatzstoffe (D), die mit aktinischer Strahlung aktivierbar
sind. Besonders bevorzugt wird UV-Licht angewandt. Beispiele geeigneter

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

25

Zusatzstoffe (D), die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, sind (meth)acryl-, allyl-, vinyl- oder dicyclopentadienylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymeren oder Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyesteracrylate, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate 5 oder die entsprechenden Methacrylate.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren Reaktiverdünner (D) für die thermische Härtung oder für die Härtung mit aktinischer Strahlung enthalten.

Beispiele geeigneter Reaktiverdünner (D) für die thermische Härtung sind oligomere Polyole (D), welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C_5 -Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter Polyole (D) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C_9 - C_{16} -Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele zu verwendender Polyole (D) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von D trimethylolpropan, Diglycerin, D trimethylolethan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

26

hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 5 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Als strahlenhärtbare Reaktivverdünner (D) kommen niedermolekulare 10 polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Ester der Acrylsäure mit Polyolen, wie Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythritriacylat oder Pentaerythrittetraacrylat; oder Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkylacrylaten mit Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen 15 Polyisocyanaten.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Zusatzstoffen (D) oder anstelle von diesen kann der erfundungsgemäße Beschichtungsstoff übliche und bekannte Bindemittel (D) enthalten.

Beispiele üblicher und bekannter Bindemittel (D) sind oligomere und polymere, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymere, insbesondere die in der Patentschrift DE-A-197 36 535, DE-A-44 37 535 oder DE-A-197 41 554 20 beschriebenen; Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE-A-40 09 858 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen; Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymere und/oder die Polyester besonders vorteilhaft 25 30 sind.

Ansonsten kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff lackübliche Additive als Zusatzstoffe (D) in wirksamen Mengen enthalten. Art und Menge der Additive (D) richten sich vor allem nach dem Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

5

Beispiele geeigneter Additive (D) sind

- organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl;
- UV-Absorber;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalosalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

28

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren oder Polurethane;
- 5 - Haftvermittler;
- Verlaufsmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 10 - Flammenschutzmittel,
- rheologiesteurende Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate; oder
- 15 - wassermischbare nieder- und hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“);
- Photoinitiatoren, wie Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

29

bei photochemischen Reaktionen auftreten; beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen.

5 Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (D) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

C
10 Methodisch gesehen weist die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Dispergieren seiner Bestandteile in Wasser, wobei Primär- oder Sekundärdispersionverfahren sowie übliche und bekannte Mischaggregate wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder angewandt werden. Beispielhaft sei auf den eingangs zitierten Stand der Technik verwiesen.

15 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack, ist hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Des weiteren ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, hervorragend für die Herstellung von einschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen geeignet.

Ansonsten kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch noch als Klebstoff oder Dichtungsmasse oder als Ausgangsprodukt für die Herstellung freitragender Lackfilme verwendet werden.

30 Besondere Vorteile entfaltet der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in seiner Verwendung als Wasserbasislack im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens bei dem der Wasserbasislack auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Wasserbasislackschicht

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

30

einen Klarlack appliziert und die resultierende Klarlackschicht gemeinsam mit der Wasserbasislackschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtet.

5 Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der Anwendung von Hitze oder der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und
10 Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach sind die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilierstlackierung und der Autoreparaturlackierung geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und für die industrielle
15 Anwendung, inklusive Coil Coating und Container Coating, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Anwendungen eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen oder Emballagen.

20 Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.
25 Üblicherweise wird, insbesondere in der Automobilackierung, hierauf noch eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung aufgetragen, die als Bestandteil der Grundierung angesehen werden kann.

Es können auch grundierte oder ungrunderte Kunststoffteile aus z. B. ABS,
30 AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB,

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

31

PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer 5 Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, 10 Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

15 Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauflauf (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 20 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Wasserbasislacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Wasserbasislack nur sehr kurz in der oder kurz vor der 25 Spritzdüse erhitzt wird.

Besonders vorteilhaft ist es, den erfindungsgemäßen Wasserbasislack in einem ersten Auftrag durch ESTA und einem zweiten Auftrag pneumatisch zu applizieren.

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

32

Enthalten die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die Applikation vorzugsweise unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Selbstverständlich können diese Applikationsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Naß-in-naß-
5 Verfahrens auch für die Applikation der Klarlackschicht verwendet werden.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der
10 Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine
15 vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die physikalische Härtung findet bereits bei während der Ruhezeit statt und kann durch die Anwendung von Hitze beschleunigt werden, wobei die nachstehend bei der thermischen Härtung angewandten Methoden angewandt werden können.
20

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische
25 Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 60 bis 100 °C und insbesondere 80 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt
30 werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 155 °C nicht zu überschreiten.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

33

Auch die Härtung mit aktinischer Strahlung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Bestrahlen mit UV-Lampen und/oder Elektronenstrahlquellen vorzugsweise unter
5 Inertgas.

Bei der gemeinsamen Härtung der erfindungsgemäßen Dual Cure-Wasserbasislackschichten mit den Klarlackschichten können die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet,
10 kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den
15 jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, daß sämtliche üblichen und bekannten Klarlacke im Rahmen
20 des Naß-in-naß-Verfahrens mit der erfindungsgemäßen Wasserbasislackschicht kombiniert werden können.

Beispiele geeigneter bekannter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE-A-42
25 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen
30 hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

34

einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 5 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung 10 getrennt gelagert werden.

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

15 Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-20 Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem 25 wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

30 Innerhalb der erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann die Dicke der einzelnen Schichten breit variieren. Erfundungsgemäß ist es indes von Vorteil,

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

35

wenn die Wasserbasislackschicht eine Dicke von 5 bis 25 µm, insbesondere 7 bis 20 µm, und die Klarlackschicht eine Dicke von 15 bis 120 µm, vorzugsweise 30 bis 80 µm und insbesondere 40 bis 70 µm aufweist.

- 5 Die erfindungsgemäßen Ein- und Mehrschichtlackierungen weisen hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf. So sind sie frei von jeglichen Oberflächenstörungen wie Schrumpf (wrinkling). Sie weisen außerdem eine besonders hohe Deckkraft und hervorragende optische Effekte, insbesondere wolkenfreie Metallic-Effekte, auf.

10.

Beispiel und Vergleichsversuche V1 und V2

- Die Herstellung und Verwendung eines erfindungsgemäßen
15 Wasserbasislacks (Beispiel) und zweier nicht erfindungsgemäßer
Wasserbasislacke (Vergleichsversuch V1)

Für das Beispiel und die Vergleichsversuche V1 und V2 wurden die folgenden Bestandteile bereitgestellt bzw. hergestellt:

20

1. Polyurethandispersion (A):

- Die Polyurethandispersion (A) wurde gemäß der in der deutschen Patentschrift
25 DE-A-44 37 535 auf Seite 7, Zeilen 21 bis 34, „B Herstellung einer wäßrigen Polyurethandispersionen“, angegebenen Vorschrift hergestellt. Der Festkörpergehalt der Dispersion lag bei 31 Gew.-%

2. Sekundäre wäßrige Acrylatdispersion:

30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

36

Die sekundäre wäßrige Acrylatdispersion wurde, wie in der deutschen Patentschrift Patentschrift DE-A-44 37 535 auf Seite 8, Zeilen 25 bis 49, „E Herstellung einer wäßrigen Polyacrylatdispersion“, beschrieben, hergestellt. Der Festkörpergehalt der Dispersion lag bei 40 Gew.-%.

5

3. Wäßrige Lösung eines Polyesters:

Die wäßrige Lösung eines Polyesters wurde, wie in der in der deutschen Patentschrift Patentschrift DE-A-44 37 535 auf Seite 7, Zeilen 6 bis 19, „A 10 Herstellung einer wäßrigen Polyesterharzlösung“, angegebenen Vorschrift hergestellt und mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% eingestellt.

4. Rheologiehilfsmittel:

15 3%ige wäßrige Suspension eines synthetischen Schichtsilikats; Laponite® RD der Firma Laporte.

5. Metallic-Pigment-Paste:

20 6,0 Gewichtsteile einer 65%ige Suspension von Aluminiumflakes (Aluminium Stapa Hydrolux® der Firma Eckart) wurden mit 6,5 Gewichtsteilen Butylglykol und 2,1 Gewichtsteilen der wäßrigen Lösung des Polyesters gemäß Ziff. 3. homogenisiert.

25 6. Melaminharzlösung:

Maprenal® VMF 3924 (70%ig) der Firma Clariant.

7. Neutralisationsmittel:

30 10%ige wäßrige Lösung von Dimethylethanolamin.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

37

8. Netzmittel:

Handelsübliches Netzmittel der Firma Air Products (50%ig in Butylglykol).

5

9. Erfundungsgemäß zu verwendende Siliziumdioxidpaste:

30 Gewichtsteile der wäßrigen Lösung des Polyesters gemäß Ziff. 3., 46
Gewichtsteile Butylglykol, 12 Gewichtsteile Wasser und 12 Gewichtsteile eines
10 Siliziumdioxidpulvers einer mittleren Teilchengröße von 5,8 µm und einer Dichte
der Partikel von 2,1 g/cm³ wurden miteinander vermischt und homogenisiert.

10. Lösemittel-/Polyestergemisch der Siliziumdioxidpaste**15 Beispiel 1**

Für das Beispiel 1 wurden 30 Gewichtsteile des Rheologiehilfsmittels gemäß Ziff.
3. vorgelegt. Unter Rühren wurden hierzu in der angegebenen Reihenfolge 27
Gewichtsteile der Polyurethandispersion der Ziff. 1., 3,0 Gewichtsteile der
20 Polyesterlösung gemäß Ziff. 3., 6,0 Gewichtsteile der sekundären wäßrigen
Acrylatdispersion gemäß Ziff. 2., 2,1 Gewichtsteile Butylglykol, 6,0
Gewichtsteile Melaminharz gemäß Ziff. 6, 0,3 Gewichtsteile Neutralisationsmittel
gemäß Ziff. 7., 1,5 Gewichtsteile des Netzmittels gemäß Ziff. 8 und 6,0
Gewichtsteile deionisiertes Wasser zugegeben. Die resultierende Mischung wurde
25 homogenisiert und in der angegebenen Reihenfolge mit 3,0 Gewichtsteilen der
erfindungsgemäß zu verwendenden Siliziumdioxidpaste gemäß Ziff. 9 und mit
14,6 Gewichtsteilen der Metallic-Pigment-Paste gemäß Ziff. 5. versetzt.

Der resultierende Wasserbasislack wurde mit dem Neutralisationsmittel gemäß
30 Ziff. 7. auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und mit deionisiertem Wasser auf eine
Viskosität von 70 bis 80 mPas bei einer Scherung von 1000s⁻¹ eingestellt.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

38

Vergleichsversuch V1

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß keine Siliziumdioxidpaste gemäß Ziff. 9
5 angewandt wurde.

Vergleichsversuch V2

Vergleichsvesuch V1 wurde wiederholt, nur daß 2,64 Gewichtsteile des
10 Lösemittel-/Polyestergemischs der Siliziumdioxidpaste gemäß Ziff. 10 zugesetzt
wurden.

Für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Wasserbasislacke
wurden in üblicher und bekannter Weise Prüftafeln der Abmessungen 30 x 70 cm
15 hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen
und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingearbeiteten
Elektrotauchlackierung beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Füller der
Firma BASF Coatings AG) beschichtet, wonach die resultierende Füllerschicht
während fünf Minuten bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65%
20 abgelüftet und in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 140 °C eingearbeitet
wurde.

Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20 °C wurden die Wasserbasislacke in
zwei Spritzgängen appliziert. Der erste Auftrag erfolgte mittels ESTA
25 (Glockendrehzahl: 45.000 1/min, Lenkluft ESTA: 120 Nl/min, Spannung: 65 kV,
Abstand: 0,25 m, Ausflußmenge Lack: 170 ml/min), entsprechend einer
Trockenfilmdicke von 8 bis 10 µm. Der zweite Auftrag erfolgte pneumatisch
(Abstand: 0,32 m, Ausflußmenge Lack: 540 ml/min, Zerstäuberluft - Menge: 300
Nl/min, Zerstäuberluft - Druck: 4,8 bar, Hornluft - Menge: 395 Nl/min, Hornluft
30 - Druck: 5,2 bar), entsprechend einer Trockenfilmdicke von 4 bis 6 µm. Die
Wasserbasislackschicht wurde nach den ersten und zweiten Auftrag jeweils

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

39

- während 2 min abgelüftet. Anschließend wurde die Wasserbasislackschicht während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet, abgekühlt und mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Klarlack (Firma BASF Coatings AG) überschichtet. Hiernach wurden Wasserbasislackschicht und Klarlackschicht 5 während 30 min bei 130 °C eingearbeitet, wodurch die erfindungsgemäße effektgebende Mehrschichtlackierung des Beispiels und die nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen der Vergleichsversuche V1 und V2 mit einer Trockenfilmdicke der Klarlackierung von 40 µm resultierten.
- 10 Die Prüftafeln wurden unter diffusem Licht aus einem Abstand von 2 bis 3 m in Aufsicht (80°) und in Schrägsicht (40°) hinsichtlich der Hell-Dunkel-Schattierung (Wolken) visuell beurteilt und benotet (Note 1: keine Wolken sichtbar; bis Note 5: Wolken sehr deutlich sichtbar).
- 15 Bei dem Beispiel resultierte in Aufsicht die Note 2 und in Schrägsicht die Note 3. Bei dem Vergleichsversuchen V1 und V2 resultierten in Aufsicht jeweils die Note 4 und in Schrägsicht jeweils die Note 5. Dies untermauert, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung des Siliziumdioxids eine signifikante Verbesserung der Hell-Dunkel-Schattierung erzielt wird.

20

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

40

Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer wässriger Beschichtungsstoff und seine Verwendung

5 Patentansprüche

1. Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer wässriger Beschichtungsstoff, enthaltend
 - 10 A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,
 - B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
 - 15 C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0 µm, dessen Partikel eine Dichte von 0,8 bis 3,6 gcm⁻³ aufweisen.
- 20 2. Wässriger Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver (C) eine mittlere Teilchengröße von 4,0 bis 7,0 µm aufweisen.
- 25 3. Wässriger Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine Dichte von 0,9 bis 3,2 gcm⁻³ aufweist.
4. Wässriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine sphärische Form haben.

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

41

5. Wässriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver (C) eine maximale Teilchengröße unterhalb 12 µm aufweist.
- 5 6. Wässriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus vernetzten oder unvernetzten, organischen oder metallorganischen Polymeren, anorganischen Mineralien, Salzen oder Keramikmaterialien oder organisch modifizierten Keramikmaterialien oder aus Gemischen dieser Stoffe bestehen.
10
7. Wässriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus Siliziumdioxid, Aluminiumsilikaten, Calciumsilikaten, Magnesiumsilikaten, Calciumaluminumsilikaten, Magnesiumaluminumsilikaten, Calciummagnesiumsilikaten, Calciummagnesiumaluminumsilikaten, Berylliumaluminumsilikaten, Aluminiumphosphat und/oder Calciumphosphat bestehen.
15
8. Wässriger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er das Pulver (C) in einer Menge von, bezogen auf den Festkörpergehalt, 0,09 bis 5,0 Gew.-% enthält.
20
9. Verwendung des wässrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung einschichtiger oder mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen für die Automobilierst- und -repararurlackierung, die industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.
25
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der wässrige Beschichtungsstoff als Wasserbasislack und Unidecklack in der Automobilierst- und -repararurlackierung verwendet wird.
30

WO 01/57142

PCT/EP01/00973

42

11. Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierung durch Applikation mindestens einer Schicht des wäßrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und thermische Härtung oder
5 Härtung mit Hitze und aktinischem Licht der resultierenden Naßschicht(en).
12. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren durch
10
 - (I) Applikation einer Wasserbasislackschicht auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat,
 - (II) Ablüften und Zwischentrocknen der resultierenden Wasserbasislackschicht,
15
 - (III) Applikation einer Klarlackschicht auf der Wasserbasislackschicht und
- 20 (IV) thermische Härtung oder Härtung mit Hitze und aktinischem Licht der beiden Naßschichten,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserbasislack den wäßrigen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.

25